

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОКРЫТИЙ Ti-Zr-Si-N

В.В. Пилько¹⁾, А.С. Камышан¹⁾, Я. Партыка²⁾

¹⁾Лаборатория элионики, Институт прикладных физических проблем
им. А.Н. Севченко БГУ, ул. Курчатова, 7, Минск, 220045, Беларусь

²⁾Люблинский технический университет, Люблин, Польша

В работе представлены основные принципы определения радиационной стойкости конструкционных материалов, сплавов и покрытий. Определена пороговая доза блистеризации широкого спектра материалов, в том числе наноструктурированных покрытий Ti-Zr-Si-N. Методами оптической микроскопии в сочетании с интерференцией исследована морфология образцов после высокоэнергетической имплантации ионов водорода и гелия с последующим отжигом.

Введение

Использование технологий генерации ядерной энергии нового поколения ставит перед материаловедением непростые задачи по получению и исследованию материалов нового класса, обладающих широким спектром необходимых характеристик. В ядерных реакторах материалы подвергаются интенсивному воздействию: высокодозное облучение нейтронами, высокая температура, агрессивная коррозионная среда. Одной из основных причин деградации материалов в ядерных реакторах является образование продуктов реакций трансмутации, таких как водород и гелий. Реакции радиационного распада могут стимулировать образование большого количества дефектов, таких как вакансии, атомы в междоузлиях, кластеры. Аккумуляция этих дефектов может привести к охрупчиванию, аморфизации, блистерингу и радиационному набуханию, и как итог к деградации свойств конструктивных элементов. Наноструктурированные покрытия, в состав которых входят бинарные и тернарные нитриды переходных металлов, широко известны своими исключительными трибомеханическими свойствами, высокой стойкостью к окислению, термостабильностью [1], что делает их использование в качестве покрытий для конструктивных элементов ядерных реакторов весьма перспективным.

В данной работе для определения радиационной стойкости материалов и покрытий мы предлагаем экспрессный метод, суть которого состоит в высокоэнергетичной, высокодозной имплантации ионов водорода и гелия с последующим термическим отжигом.

Оценка эффективности методики

Проведем оценки эффективности воздействия имплантации ионов на конструкционные материалы атомных реакторов в сравнении с облучением этих материалов в реакторе. При заданной в расчете дозе имплантации ионов водорода и гелия в стальные мишени концентрация примеси в области максимума распределения их атомов равна 2×10^{22} и 1×10^{22} атомов/см³ соответственно. Табулированное в [2] значение плотности этих атомов для Fe составляет 8.5×10^{22} атомов/см³. Таким образом, максимальная концентрация примеси в указанных материалах составляет 19 и 9.5 ат.% для водорода и гелия соответственно. Это значение существенно превышает величину равновесного предела растворимости. Концентрация атомов — продуктов реакций трансмутации в реакторных материалах измеряется в едини-

цах аррм (atom part per million), т. е. по количеству атомов трансмутанта в расчете на один миллион атомов исходного материала. Скорость образования водорода составляет 720 аррм в 10 лет. Поступление He в материал выгородки активной зоны реактора ВВЭР-1000 составляет 2400–3000 аррм в 10 лет. Для условий активных зон реакторов деления с водой под давлением скорость поступления водорода из теплоносителя составляет ~31000 аррм в 10 лет. Таким образом, по критерию количества внедренных в реакторный материал атомов водорода имплантация их доз свыше 1×10^{16} атомов/см² превосходит реальное поступление примесей в этот материал за период эксплуатации. При расчетной дозе имплантации водорода и гелия количество генерированных вакансий в области максимума их распределения равно 4×10^{23} и 3×10^{24} см⁻³ соответственно. Для этих случаев расчет дает 4.7 и 35.3 смещений в расчете на один атом мишени.

В радиационном материаловедении интенсивность генерации радиационных дефектов принято характеризовать количеством смещений атома в единицу времени (с.н.а./время). Для большинства современных реакторов (ВВЭР, PWR, BWR) эта величина лежит в диапазоне от 0.05 до 0.1 с.н.а. за 40 лет. Для активных элементов реакторов на быстрых нейтронах и перспективных моделей реакторов эта величина может достигать 100–200 с.н.а./год. Можно утверждать, что по критерию количества смещенных атомов имплантация доз свыше 1×10^{16} атомов/см² превосходит реальное значение для современных реакторов и соответствует жестким условиям эксплуатации. Суммируя вышеизложенное, можно сделать заключение о том, что имплантация доз атомов водорода и гелия в реакторный материал свыше 1×10^{16} атомов/см² эффективно моделирует процесс реальной его эксплуатации. Наиболее адекватное воссоздание реальных температурных условий в атомном реакторе достижимо при "горячей имплантации", однако первым приближением может служить постимплантационный отжиг.

Условия эксперимента

Для более точного планирования экспериментов по ионной имплантации было проведено моделирование процесса имплантации ионов водорода и гелия в железо с помощью программы SRIM. Результаты этого моделирования представлены на рис. 1. На рисунке показаны профили атомов гелия,

имплантированных в железо и вакансий, созданных имплантацией атомов гелия в этот материал. В случае внедрения ионов водорода в такую мишень профили имплантированных атомов и вакансий лишь незначительно отличаются по форме.

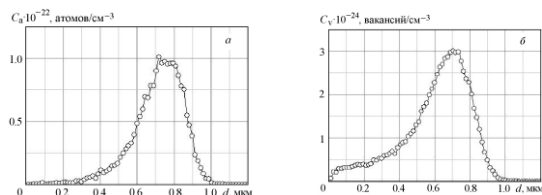


Рис. 1. Распределение атомов гелия, имплантированных в образец железа (а) и вакансий, созданных в этом образце имплантацией атомов гелия с энергией 300 КэВ дозой 3×10^{17} атомов/см² (б).

Из сравнения рисунков 1а и 1б видно, что максимумы кривых распределения радиационных дефектов лежат ближе к поверхности, чем максимумы распределения ионов, однако различие положений максимумов настолько незначительно, что можно предположить, что вакансионный максимум может служить эффективным стоком для имплантированных атомов.

Образцы нержавеющей стали 12Х18Н10Т, стали ЭИ-847, и стали 12Х18Н10Т с покрытием Ti-Zr-Si-N размером 1×2 см² подвергались облучению высокими дозами ионов водорода и гелия в диапазоне 1×10^{16} - 7×10^{17} с шагом 1×10^{16} для определения пороговой дозы блистеризации. С целью визуализации дефектов все образцы отжигались при температуре 750 °С. Исследования эволюции дефектообразования проводились методами растровой и оптической микроскопии в сочетании с интерференцией.

Покрyтия Ti-Zr-Si-N наносились методом реактивного магнетронного распыления композиционных мишеней Ti-Zr-Si (56, 36 и 8 и 36, 56 и 8 ат.%, соответственно). Режимы нанесения соответствовали недостатку, стехиометрическому содержанию и избытку азота в покрытии.

Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены оптические микрофотографии, демонстрирующие эволюцию и сегрегацию дефектов в стали ЭИ-847, являющейся основным материалом для изготовления тепло-выделяющих элементов ядерных реакторов. На рисунках можно наблюдать, как отдельные блистеры (рис. 2а) объединяются (рис. 2б) в протяжённые комплексы, преимущественное направление которых мы связываем с направлением, в котором происходила механическая обработка исходного материала. Рис. 2в представляет собой переходную картину от 2а к 2б. На рис. 2г мелкие блистеры объединены в большой комплекс, механические напряжения в котором при отжиге привели к разрушению материала.

На рис. 3 представлена оптическая микрофотография одного крупного распавшегося блистера в имплантированной гелием стали 12Х18Н10Т после отжига при 750 °С в течение 5 мин.

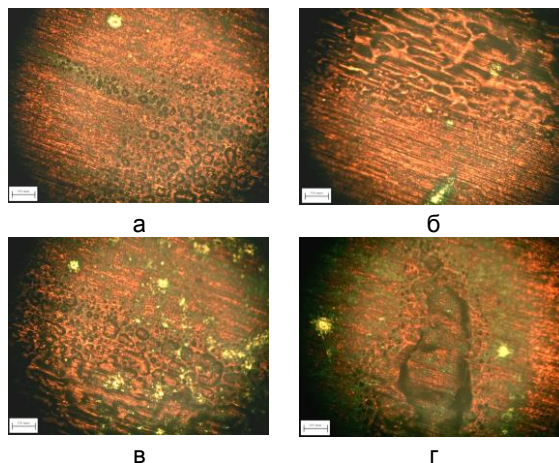


Рис. 2. Оптическая микрофотография облученного ионами He⁺ дозами 5×10^{17} (а) и 7×10^{17} (б,в,г) ион/см² с энергией 500 кэВ и отожженного при 750 °С образца сплава ЭИ-847.

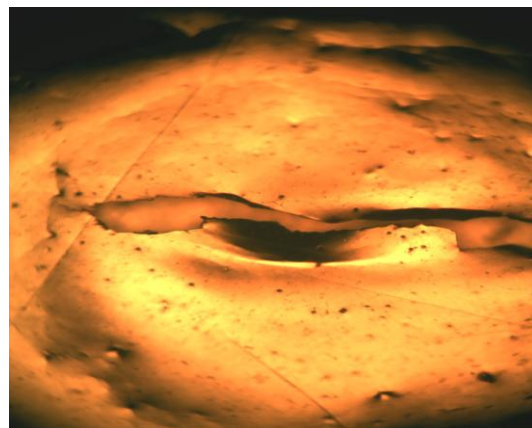


Рис. 3. Оптическая микрофотография крупного распавшегося блистера в имплантированной гелием стали 12Х18Н10Т после отжига 750 °С, 5 минут.

Фотография иллюстрирует процесс выделения внедренного гелия на глубокозалегающих вакансионных комплексах, созданных ионным облучением. Очевидно, что в данном случае поверхность материала не является эффективным стоком дефектов.

Как показано в наших предыдущих работах [3,4], покрытия Ti-Zr-Si-N обладают высокими трибомеханическими характеристиками (твёрдость, износостойкость). Наличие в этих структурах циркония, обладающего малым сечением эффективного взаимодействия с тепловыми нейтронами, и его структура, аналогичная дисперсионно упрочнённым сталям, являющимся материалом для создания элементов ядерных реакторов, делает эти покрытия перспективным объектом исследования для экспресс-методики определения радиационной стойкости. Исследования структуры покрытий позволяют предположить, что они будут являться эффективным барьером для диффузии водорода в активные зоны реакторов.

На рис. 4 изображены оптические микрофотографии серии образцов покрытий Ti-Zr-Si-N, полученных путём распыления композиционных

мишеней с избытком циркония (а, в, д) и избытком титана (б, г, е), в режимах недостатка (а, б), стехиометрического содержания (в, г), избытка (д, е) реактивного газа, облучённых ионами He^+ с энергией 500 кэВ и отожжённых при 750 °С.

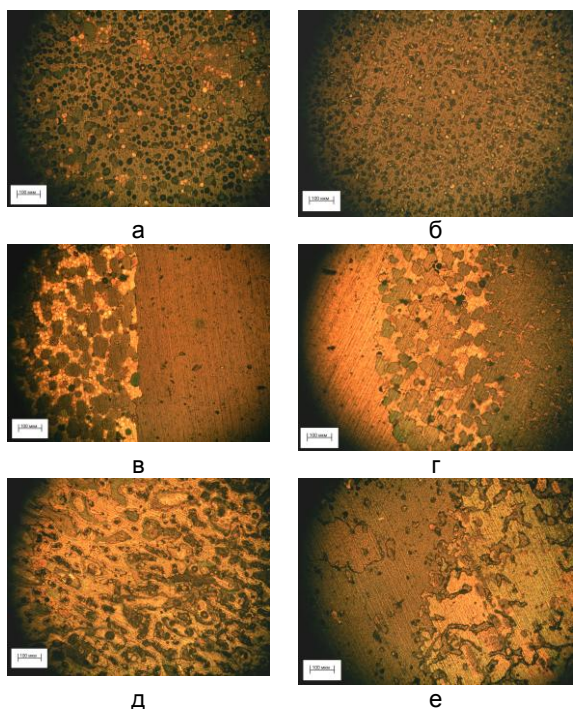


Рис. 4. Оптическая микрофотография облученных ионами He^+ дозами 3×10^{17} (а, б), 5×10^{17} (в, г) и 7×10^{17} (д, е) ион/см² с энергией 500 кэВ и отожженных при 750 °С образцов стали 12Х18Н10Т с покрытием Ti-Zr-Si-N.

Фотографии демонстрируют эволюцию дефектов, сходную с картиной эскалации дефектов в стали ЭИ-847. Ввиду высокой твердости покрытий на фотографиях можно наблюдать явление «флекинга». Пороговые дозы блистеризации для всех исследованных материалов составили: $4,5 \times 10^{17}$ ион/см² для стали ЭИ-847, 9×10^{16} ион/см² для стали 12Х18Н10Т; $1,2 \times 10^{17}$, 8×10^{16} , 5×10^{16} ион/см² для покрытия Ti-Zr-Si-N, полученного распылением мишени с избытком циркония в режимах недостатка, стехиометрического содержания и избытка азота соответственно; $3,3 \times 10^{17}$, $1,4 \times 10^{17}$, 9×10^{16} ион/см² для покрытия Ti-Zr-Si-N, полученного распылением мишени с избытком титана в режимах недостатка, стехиометрического содержания и избытка азота соответственно. Можно отметить корреляцию между радиационной стойкостью и механическими свойствами по-

крытий [5]. Наибольшую стойкость к облучению (пороговая доза облучения $3,3 \times 10^{17}$) показало покрытие, полученное распылением мишени с избытком титана в режиме недостатка азота с наименьшим модулем упругости ~250 ГПа, и относительно невысокой твердостью ~24 ГПа. Пластичность данного покрытия мы связываем с наличием в нём интерметаллида Ti-Zr, представляющего собой твердый раствор замещения.

Заключение

Высокоэнергетическая имплантация ионов водорода и гелия с последующим отжигом зарекомендовала себя в качестве эффективного метода экспрессного анализа радиационной стойкости материалов и покрытий.

Проведен расчет параметров процесса имплантации легких ионов, изготовление и облучение образцов стали ЭИ-847, стали 12Х18Н10Т ионами водорода и гелия с энергией 500 кэВ в диапазоне доз от 1×10^{16} до 7×10^{17} ион/см². Методами оптической микроскопии в сочетании с дифракцией изучена структура поверхности облученных материалов после облучения и термического отжига при температуре 750 °С. Определены пороговые дозы блистеринга для всех изученных материалов. Исследование радиационной стойкости конструкционных материалов и покрытий Ti-Zr-Si-N обнаружило корреляцию между механическими свойствами, определяемыми структурой покрытий, и их радиационной стойкостью. Так, наиболее стойкими оказались покрытия, нанесённые в режимах недостатка и стехиометрического содержания реактивного газа.

Список литературы

1. Barsoum M.W., Radovic M. // Annu. Rev. Mater. Res. 2011. V. 41. P. 195.
2. Chu W. K., Mayer J. W., and Nicolet M. A. Backscattering Spectrometry. New York–San Francisco–London: Academic Press, 1978.
3. Комаров Ф.Ф., Пилько В.В., Кукареко В.А., Константинов С.В. Формирование твердых и сверхтвердых наноструктурированных трёхкомпонентных покрытий на основе титана методом реактивного магнетронного осаждения // Сборник научных статей Наноструктуры в конденсированных средах. Минск, 2013. С. 77-84.
4. Komarov F.F., Konstantinov S.V., Pilko V.V. Formation of nanostructured TiAlN, TiCrN and TiSiN coatings using reactive magnetron sputtering. // Friction and wear. 2014. V. 35. № 3. P. 215-223.
5. Bai X.M., Voter A.F., Hoagland R.G., Nastasi M., Uberuaga B.P. // Science. 2010. V. 273. P. 1631.

RADIATION RESISTANCE OF Ti-Zr-Si-N COATINGS

V.V. Pilko¹⁾, A.S. Kamyshan¹⁾, Ya. Partyka²⁾

¹⁾Elionics laboratory, Institute of Applied Physics Problems, BSU, 7, Kurchatov street, Minsk, 220045, Belarus

²⁾Lublin University of Technology, Lublin, Poland

Basic principles of determination of the radiation resistance of structural materials for nuclear reactors with implantation of high-energy hydrogen and helium atoms have been presented. Threshold blistering doses for all the studied materials including nanostructured coatings Ti-Zr-Si-N have been determined. Parameters of the process of implantation of light ions have been calculated. By means of optical-microscopy and interference methods, the authors have studied the surface structure of the samples after high-energy implantation of H and He atoms followed by annealing.